

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07179328 A**

(43) Date of publication of application: **18 . 07 . 95**

(51) Int. Cl

A61K 7/46
A61K 7/46
A61K 7/46
A61K 7/46
A61K 7/06
A61K 7/32
C11B 9/00

(21) Application number: **06303204**

(22) Date of filing: **10 . 11 . 94**

(30) Priority: **11 . 11 . 93 JP 05307309**

(71) Applicant: **KANEBO LTD T HASEGAWA CO LTD**

(72) Inventor: **IKEMOTO TAKESHI
NAKATSUGAWA HIROKO
OKABE FUMIICHI
OGINO KAZUO
INUI MASAYOSHI
IWAMOTO MINORU
FUJITA AKIRA**

**(54) SUSTAINED RELEASE AROMATIC
COMPOSITION FOR HUMAN BODY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition capable of stably releasing a moderate aroma for a long period by converting a perfume compound into any derivative of a glycoside, a phosphoric acid ester, an amino acid and a carboxylic acid derivatives and blending the resultant perfume therein.

CONSTITUTION: This sustained release aromatic composition for the human body is obtained by blending a specific derivative of a perfume therein and capable of stably releasing an aroma essential to the perfume for a long period. One or more of a glycoside, a phosphoric

acid, an amino acid and a carboxylic acid derivatives are cited as the derivative of the perfume. The derivative is blended in the composition to decompose the derivative by dermal indigenous bacteria and slowly and stably emit the aroma for a long period. The perfume compound is especially preferably converted into the glycoside having β -bonds and then blended in the sustained release aromatic composition for an antiperspirant. Bacterium of the genus *Corynebacterium* concerned in osmidrosis axillae are capable of stably emitting an aroma from the perfume glycoside having the β -bonds. The composition can be used for enhancing the aroma and further the modification of the aroma.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179328

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K 7/46	Z			
	3 7 5			
	3 9 5			
	4 1 1			
7/06				

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-303204	(71) 出願人	000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月10日	(71) 出願人	000214537 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号
(31) 優先権主張番号	特願平5-307309	(72) 発明者	池本 毅 神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 鐘紡株式会社化粧品研究所内
(32) 優先日	平5(1993)11月11日	(72) 発明者	中津川 弘子 神奈川県小田原市寿町5丁目3番28号 鐘紡株式会社化粧品研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 人体用徐放性芳香組成物

(57) 【要約】

【目的】 人体用徐放性芳香組成物に特定の香料の誘導体を配合することにより、該組成物を人体表面に使用した際に、体表面常在菌により香料配糖体が徐々に分解され、香料化合物本来の芳香が長時間にわたって安定的に放出され、さらに保存安定性、使用時の芳香持続性に優れた人体用徐放性芳香組成物を提供する。

【構成】 香料の配糖体、リン酸エステル誘導体、アミノ酸誘導体、カルボン酸誘導体を一種以上を含有することを特徴とする人体用徐放性芳香組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 香料の誘導体を含有することを特徴とする人体用徐放性芳香組成物。

【請求項 2】 香料の誘導体が配糖体、リン酸エステル誘導体、アミノ酸誘導体、カルボン酸誘導体の一種以上である請求項 1 記載の人体用徐放性芳香組成物。

【請求項 3】 制汗剤用徐放性芳香組成物として β 結合を有する香料配糖体を有効成分として含有することを特徴とする請求項 1 記載の人体用徐放性芳香組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は人体用徐放性芳香組成物に関し、さらに詳しくは香料の誘導体を配合した人体表面に使用する徐放性芳香組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ヘアリキッド、ヘアムース、制汗剤などの人体表面に使用する徐放性芳香組成物に香料を配合する場合、液状の組成物においては油性香料をアルコール類、プロピレングリコール、カルピトールその他の溶剤あるいは保留剤に溶解させた水溶性香料を添加するか、界面活性剤を利用して油性香料を直接これら液状化粧品中に可溶化させるか、あるいはエマルジョンの状態に添加する方法が採用されている。また、粉体あるいは固体状の組成物においては、これら油性香料を適宜な賦形剤を用いて吸着、包接化合物、カプセル化あるいはコーティングなどにより粉末状または顆粒状として配合するのが一般的である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来、人体表面に使用する徐放性芳香組成物に添加された香料類は、これらの組成物を人体に使用した瞬間から揮散し始め、経時的に減衰して最終的には香りの効果が失われるという課題がある。このような、香りの散逸を防止する方法として保留剤を添加することが行われているが、その効果は不十分である。また、包接化合物、カプセル化合物は持続性には優れているが香りの発現が極度に抑制されるために、賦香料としては必ずしも満足されず、人体表面に使用する徐放性芳香組成物に適度な香りを長時間にわたって安定的に放出する技術課題はいまだに解決されていない。

【0004】本発明は、香りの持続性に優れた人体用徐放性芳香組成物を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる課題を解決すべく鋭意研究した結果、香料化合物を配糖体、リン酸エステル誘導体、アミノ酸誘導体、カルボン酸誘導体のいずれかの誘導体とした香料を人体用徐放性芳香組成物に配合することによって、上記のごとき課題が一挙に解決されることを見だし本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明の請求項 1 は、香料の誘

導体を含有することを特徴とする人体用徐放性芳香組成物である。

【0007】また、本発明の請求項 2 は、香料の誘導体が配糖体、リン酸エステル誘導体、アミノ酸誘導体、カルボン酸誘導体の一種以上である請求項 1 記載の人体用徐放性芳香組成物である。

【0008】さらに、本発明の請求項 3 は、制汗剤用徐放性芳香組成物として β 結合を有する香料配糖体を有効成分として含有することを特徴とする請求項 1 記載の人体用徐放性芳香組成物である。

【0009】本発明において利用する香料の誘導体を配合した人体用徐放性芳香組成物は、これを人体表面に使用することによって体表面常在菌により上記のごとき香料の誘導体が徐々に分解され、時間の経過とともに香料化合物本来の芳香が長時間にわたって安定的に放出される結果、極めて持続性に優れた人体用徐放性芳香組成物が得られることが分かった。

【0010】今までに、香料化合物の配糖体が酵素により分解されて香味が発現してくることは知られており、たとえばチモール配糖体、シス-3-ヘキセノール配糖体およびサリチル酸メチル配糖体から選ばれる 1 種以上の配糖体を口腔組成物に配合し、これらの口腔組成物を使用する時に唾液中のグルコシダーゼの作用により配糖体が加水分解され、それぞれチモール、シス-3-ヘキセノール、サリチル酸メチルを遊離して香味を発現させる口腔組成物が提案されている（特開平 3-90016 号公報）。

【0011】上記以外の配糖体に関して、たとえばペリリルアルコールなどのモノテルペン類の配糖体が天然の植物中に存在し、他の成分が関与して薬理活性を発現すること、さらにこれらのモノテルペン類の配糖体は容易に合成可能であることも開示されている（特開平 3-287597 号公報、特開平 4-300889 号公報）。

【0012】また、香料を糖類誘導体、リン酸エステル誘導体、アミノ酸誘導体、カルボン酸誘導体のいずれかの誘導体とした後、人体用の徐放性芳香組成物に配合し、皮膚常在菌によってこれらの誘導体を分解して徐々にかつ長時間にわたって安定的に芳香を発生せしめることに関しても検討がなされているが、本発明で香料誘導体を分解し、香気を発生せしめる菌として表皮ブドウ球菌（*Staphylococcus epidermidis*）、黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）、座瘡桿菌（*Propionibacterium acnes*）、ピチロスポルム（*Pityrosporum ovale*、*P. orbiculare*）がある。

【0013】さらに、本発明者らは、人体の不快感の原因の大部分である、腋臭は、アポクリン腺からの排泄液を、腋窩常在菌であるコリネバクテリウム菌（*Corynebacterium*）が分解することにより産生されることに着目し、香料化合物を β 結合を有する配糖体とし、特に制汗剤用徐放性芳香組成物に配合することができることが判

った。

【0014】腋臭に関与するコリネバクテリウム菌が β 結合を有する香料配糖体から安定的に芳香を発生せしめることに関しては従来の報告には全く記載がなく、本発明者らによって初めて見いだされたものである。

【0015】以下、本発明の詳細について記載する。本発明において、人体用徐放性芳香組成物の適用範囲は、人体から発生する様々な匂いをマスキングし、さらに積極的に快い芳香を身に纏う目的で使用されるものであれば特に限定されるものではない。一般的には、たとえば、ヘアリキッド、ヘアムース、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ポマード、育毛料などの頭髮化粧料、液状または粉末状の制汗剤、ベビーパウダー、ボディー用消臭スプレー、フットスプレー、看護用身体洗浄剤などを例示することができる。これらの徐放性芳香組成物は人体に直接塗布またはスプレーなどの手段により接触させるほか、たとえば生理用ナプキン、下着類、靴下、靴などの人間の肌に直接に接する衣類などへ含浸または塗布して適用することも含まれる。

【0016】本発明に用いられる香料誘導体は、香料を誘導体化し、芳香を抑えたものならどのようなものでもよいが、人体表面上において皮膚常在菌等により分解されて香料を遊離するものが好ましい。具体的には、配糖体、リン酸エステル誘導体、アミノ酸誘導体およびカルボン酸誘導体等が挙げられる。

【0017】本発明に用いられる香料の配糖体としては、 O -グルコシド結合をもつものに限定されるものではなく、 S -グルコシド結合等の結合を持つものも挙げられる。

【0018】具体的には、糖部分として、単糖類（グルコース、ガラクトース、マンノース、ラムノース、キシロース、リボース、アラビノース、グルコサミン、ガラクトサミン等）、二糖類（ラクトース、マルトース、シュクロース、セロビオース、イソマルトース、エピラクトース等）が挙げられる。

【0019】香料成分に相当するアグリコンとしては、アルコール類（ペンタノール、3-メチルブタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、ウンデカノール、シス-3-ヘキセノール、シス-6-ノネノール、2,6-ノナジエン-1-オール、9-デセノール、グラニオール、リナロール、ネロール、シトロネロール、ヒドロキシシトロネロール、ミルセノール、3,7-ジメチルオクタノール、ファルネソール、ネロリドール、ラバンジュロールなどのとき脂族アルアルコール類、メントール、ターピネオール、ピペリトール、ペリラルコール、カルベオール、ミルテノール、サンタロール、セドロール、パチュリアルコール、イオノール、ヒドロキシダマスコンなどのとき脂環族アルコール類、ベンジルアルコール、クミナルコール、2-フェニルエチルアルコール、フ

エニルプロピルアルコール、シンナミルアルコール、 α -アミルシンナミルアルコールなどのとき芳香族アルコール類、オイゲノール、バニリン、アニスアルコール、バニリルアルコール、ピペロニルアルコールなどのフェノール類）、チオール類（メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、プロピルメルカプタン、アリルメルカプタン、チオグラニオール、チオターピネオール、チオリナロール、チオメントール等）等が挙げられる。

【0020】なお、本発明でいうアグリコンとは、糖と O -グリコシド結合、 S -グリコシド結合を介して結合している非糖部分全体を意味するものである。

【0021】アグリコンと糖の結合は α 体、 β 体いずれかもしくは α 体、 β 体の混合物でもよいが、皮膚常在菌に分解され易い β 体の方が望ましい。

【0022】配糖体は、市販されているものも多くあり容易に入手することができるが、公知の方法で容易に合成することもできる。たとえば糖類と上記アルコール、チオール類とを酸類の存在下に反応させることにより容易に合成できる。また従来公知のKoenigs-Knorr反応等を用いることにより、 β -体のみを合成することも可能である[Chem. ber., 34, 957(1901)]。さらに、カラムクロマトなどの手段を用いてこれらの配糖体を精製することもできる。

【0023】本発明に用いられる、香料のリン酸エステルとしては、ホスフェート、ピロホスフェート等が挙げられ、香料成分に相当するアルキル種としては $C_5 \sim C_{15}$ のアルキル、アルケニル、アルキニル、アラールキル等が挙げられるが、側鎖に官能基を含んだものでもよい（アミノ、ノニル、グラニル、ネリル、リナリル、ヘキセニル、ノナジエニル、フェネチル、シンナミル等）。

【0024】リン酸エステル誘導体は、市販されているものも多くあり容易に入手することができるが、公知の方法で容易に合成することもできる。たとえばアルキルアルコール類、またはアルキルハロゲン化物とオキシ塩化リン、二リン酸エステル等を用い、従来公知の方法[J. Org. Chem. 1989, 54, 1338-1342; Methods. Enzymol., 110, 130(1985)等]に準じて容易に合成することができる。

【0025】本発明に用いられる香料のアミノ酸誘導体としては、アミノ酸エステル類、 N -アルキルアミノ酸類、 S -アルキルアミノ酸類、 S -オキシドアルキルアミノ酸類等が挙げられる。アミノ酸誘導体を構成しているアミノ酸としては、システイン、アラニン、グルタミン酸、グリシン、フェニルアラニン等が挙げられ、香料成分に相当するアルキル種としては、 $C_5 \sim C_{15}$ までのアルキル、アルケニル、アルキニル、アラールキル等が挙げられるが、側鎖に官能基を含んだもの（アミノ、ノニル、グラニル、ネリル、リナリル、ヘキセニル、ノナジエニル、フェネチル、シンナミル等）でもよい。

【0026】本発明に用いられる香料のカルボン酸誘導体としては、カルボン酸エステル等が挙げられる。カルボン酸としては、例えばキナ酸、カフェ酸、アスコルビン酸、グルクロン酸等が挙げられ、香料成分に相当するアルコール類としては、脂肪族アルコール（ペンタノール、3-メチルブタノール、3-メチル-1-ペンタノール、2-ヘキサノール、2-ヘプタノール、ウンデカノール、シス-3-ヘキセノール、シス-6-ノネノール、2, 6-ノナジエン-1-オール、9-デセノール、グラニオール、リナロール、ネロール、シトロネロール、ヒドロキシシトロネロール、ミルセノール、3, 7-ジメチルオクタノール、ファルネソール、ネロリドール、ラバンジュロール）、脂環族アルコール類（メントール、ターピネオール、ピペリトール、ペリラアルコール、カルベオール、ミルテノール、サンタロール、セドロール、パチュリアルコール）、芳香族アルコール類（ベンジルアルコール、クミンアルコール、2-フェニルエチルアルコール、フェニルプロピルアルコール、シンナミルアルコール、 α -アミルシンナミルアルコール）、フェノール類（アニスアルコール、バニリルアルコール、ピペロニルアルコール等）が挙げられ、チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、プロピルメルカプタン、アリルメルカプタン、チオグラニオール、チオターピネオール、チオリナロール、チオメントール等が挙げられる。また、ケイ皮酸、バニリン酸等とグリセリン、糖類などの多価アルコールのエステル誘導体なども挙げられる。

【0027】アミノ酸誘導体、カルボン酸誘導体は市販されているものも多くあり容易に入手することができるが、公知の方法で容易に合成することもできる。たとえばアミノ酸またはカルボン酸類とアルコール、アルキルハロゲン化物等を用いて、「日本化学会編、新実験化学講座、14、有機化学の合成と反応（丸善株式会社）」等に記載されている方法に準じて容易に合成することができる。

【0028】なお、先に提案した（特開平6-057288号公報）に記載の方法により、上記香料誘導体を含む天然抽出物を得ることができる。

【0029】本発明の人体用徐放性芳香組成物は、上記のような香料誘導体の一種以上を配合して製造することができる。

【0030】本発明の香料誘導体は水溶性である場合が多いため、水溶液として利用できるが、水に体する溶解度が小さい場合、必要に応じて可溶化、乳化して用いることができる。

【0031】可溶化の方法としては、香料誘導体を多量のエタノール、グリセリン、プロピレングリコール、カルピトール、ダイアセチン、トリアセチン、ソルビットなどのアルコールおよび多価アルコール、またはアルキ

ルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルトリメチルアンモニウムクロリド、ベタイン型、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ショ糖脂肪酸エステルのような界面活性剤に溶解して、必要に応じて水に希釈して得られる。

【0032】乳化の方法としては、香料誘導体を、ショ糖脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アラビアガム、トラガントガム、メチルセルロース、カゼイン、大豆レシチン、卵黄レシチン、デンプン、アルギン酸ナトリウム、ローカストビーンガム、グァーガム、カラギーナン、ソルビット、プロピレングリコール、グリセリン、キサンタンガム、ペクチン、セルロース誘導体、デンプン誘導体、サイクロデキストリン、ポリグリセリン脂肪酸エステル、サポニン、ショ糖などの乳化剤、乳化安定剤もしくは界面活性剤の適量と適宜組み合わせ、コロイドミルあるいはホモゲナイザーによって均質化する方法等が挙げられる。

【0033】また、所望により上述の水溶性香料あるいは分散性香料に適当な賦形剤、たとえばデキストリン、デンプン、加工デンプンなどを加えて、たとえば噴霧乾燥、真空乾燥などの手段により乾燥して粉末化し、徐放性芳香組成物としてもよい。

【0034】さらに、上記のごとくして得られた可溶化物、乳化物および粉末化物を前記例示したとき適当な溶剤または担体と混合後、炭酸ガス、窒素ガス、フロンガスなどと共に容器に充填してエアロゾルタイプの徐放性芳香組成物とすることもできる。

【0035】本発明の徐放性芳香組成物に対する香料誘導体の配合濃度は、対象となる組成物の種類や、香料誘導体を構成している香料の閾値など様々な条件によって変化し、一概には規定できないが、一般的には香料誘導体濃度として約0.001～約20重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは約0.005～約10重量%である。

【0036】具体的には、たとえばヘアリキッド、ヘアクリーム、ヘアムースなどの頭髮化粧料に対しては約0.001～約5重量%、制汗剤その他の肌用化粧料に対しては、添付する場所により異なるが、約0.001～約10重量%程度の範囲内で添加することができる。

【0037】本発明の人体用徐放性芳香組成物中の香料誘導体は、頭皮、腋窩、足などの人体表面に一般的に存在するとされている皮膚常在菌、たとえば表皮ブドウ球菌（*Staphylococcus epidermidis*）、黄色ブドウ球菌（*Staphylococcus aureus*）、座瘡桿菌（*Propionibacterium acnes*）、ピチロスポルム（*Pityrosporum ovale*）、*P. orbiculare*）、前記コリネバクテリウム菌などによつ

て分解され、香料本来の香気が長時間にわたり徐々に発現してくる。

【0038】したがって、従来長時間にわたる芳香強度を維持するために香料を必要以上に多量に添加する傾向にあった人体用徐放性芳香組成物の香料の添加量を著しく減少することができ、さらに香料自体も誘導体の形で配合されているので、従来品に比較して経時変化も顕著に改善される。また、香りの持続性に優れ、さらに芳香増強のほか香りの変調などに用いることもできる。

【0039】本発明の徐放性芳香組成物には、前記香料誘導体の他に当然のことながら、一般的に使用される、たとえばペパーミント油、スベアミント油、ローズ油、パチュリ油、オレンジ油、ネロリ油、レモン油などの天然精油、 α -ピネン、 β -ピネン、テルピノーレン、 p -サイメンなどのテルペン系炭化水素類、シス-3-ヘキセノール、 n -ウンデシレンアルコール、 n -オクタールアルコールなどの脂肪族アルコール類、リナロール、ゲラニオール、シトロネロール、1-メントール、ネロリドール、サンタロールなどのテルペン系アルコール類、フェニルエチルアルコール、シンナミックアルコール、メチルフェニルカルビノール、 t -ブチルシクロヘキサノールなどの芳香族アルコール類またはその誘導体、アニソール、アネトール、オイゲノールなどのフェノール類またはその誘導体、 n -ヘプチルアルデヒド、ウンデシレンアルデヒド、2, 6-ノナジエンアルなどの脂肪族アルデヒド類、シトラール、シトロネラール、ヒドロキシシトロネラール、ペリラルデヒドなどのテルペン系アルデヒド類、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、シンナミックアルデヒド、アニスアルデヒド、クミンアルデヒド、ヘリオトロピン、サイクラメンアルデヒド、バニリンなどの芳香族アルデヒド類、メチル n -アミルケトン、メチルヘプテノン、ジアセチルなどの脂肪族ケトン類、1-カルボン、メントン、ピペリトン、カンファーなどのテルペン系環状ケトン類、ベンゾフェノン、イオノン、メチルイオノン、イロン、マルトール、ジャスモンなどの環状ケトン類、ムスコ、シクロペンタデカノン、エチレンブラシレートなどの大環状ムスク、ニトロムスク、インダンムスクなどのムスク系香料化合物類、ローズオキサイド、リナロールオキサイドなどのオキサイド類、脂肪族酸類または芳香族酸類のテルペン系アルコール、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、フェノール類などとのエステル類、含窒素香料化合物類、硫黄含有香料化合物およびこれら例示した如き天然精油類、香料化合物類を適宜混合して得られる調合香料を配合することができる。

【0040】さらに、たとえばアルミニウムクロロハイドロオキサイド (ACH) などの制汗剤、3, 4, 4'-トリクロルカルバニリド (TCC) などの殺菌剤、ラウリルメタアクリレート、ゲラニルクロトネートおよびフラボノイド類などの消臭剤、色素類そのほかの任意の

化粧品原料を配合することができる。

【0041】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【0042】

【実施例】

合成例1 2-フェニルエチルグルコサイド (β 体) の合成方法

脱水剤Molecular Sieves 4A 125g、トリフルオロ酢酸銀 (I) 30.8g、dryエーテル300ml中に氷水で冷却しつつ、アセトプロモグルコース40g、dryエーテル100mlの溶液を滴下した。つぎに β -フェニルエチルアルコール12.2g、dryエーテル30mlの溶液を滴下した。その後、室温下に8時間反応した。反応終了後、酢酸エチルを加え反応液をセライトろ過し、濾液を重曹水で洗い、油層を脱水後、減圧下に濃縮し、シリカゲルカラムによりテトラアセチル体を精製した。このテトラアセチル体をメタノール300ml、ナトリウムメチラート (NaOMe) で室温下に脱アセチル化を行い、カラムクロマト精製し、目的物15.3gを得た。得られた結晶の ^{13}C -NMR測定結果において、C-1位のシグナルを102.0ppmに検出したことから、この構造を確認した。

【0043】合成例2 2-フェニルエチルグルコサイド (α 体) の合成方法

D-グルコース40g、2-フェニルエチルアルコール240g、酸性イオン交換樹脂 (アンバーリスト15) 8gの混合物を80~85℃で8時間反応した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、セライト濾過を行った。母液より過剰の2-フェニルエチルアルコールを減圧下に除去した。得られた粗製物に3倍量の水を加えた後、冷蔵庫に放置する事により、2-フェニルエチルグルコサイド (α 体) 20gを白色結晶として得た。その ^{13}C -NMR測定結果において、C-1位のシグナルを97.7ppmに検出したことから、この構造を確認した。

【0044】合成例3 グルコバニリン (β 体) の合成方法

アセトプロモグルコース16gをdryクロロホルム50mlに溶解した溶液にバニリン5.0gの1N水酸化カリウム・エタノール溶液を滴下した。一時間、リフラスク下に攪拌した後、室温まで冷却した。析出した無機塩を濾別した後、母液を純水にて洗浄した。クロロホルム層を脱水後、減圧下に濃縮し、シリカゲルカラムによりテトラアセチル体を精製した。このテトラアセチル体をメタノール50ml、ナトリウムメチラートで室温下に脱アセチル化を行い、カラムクロマト精製し、目的物3.5gを得た。得られた結晶の ^{13}C -NMR測定結果において、C-1位のシグナルを99.8ppmに検出したことから、この構造を確認した。

【0045】（コリネバクテリウム菌の配糖体分解能試験方法）

ソイビーンカゼインダイジェスト液体培地（SCD液体培地）に合成例1～3の各配糖体を0.5%を添加した。本液体培地に、先にSCD液体培地にて前培養したコリネバクテリウムの菌液2%を接種し、32℃にて静置培養した。培養2日および4日後に培養液を採取し、常法により除菌した。除菌後、同量のジエチルエーテル*

*にて香気成分を抽出し、GC-MSにより香気成分の構造を確認するとともに、GC（検出器：FID）により生成量を測定した。

【0046】試験例1

合成例1～3について、前記配糖体分解能試験方法の試験結果を、表1および表2に示す。

【0047】

【表1】

	検出成分および検出量	
	2-フェニルエチルアルコール (ピーク面積 $\times 10^6$)	
	2日目	4日目
(合成例1) 2-フェニルエチルグルコサイド (β 体)	1.1	8.0
(合成例2) 2-フェニルエチルグルコサイド (α 体)	0.01	0.3

【0048】

【表2】

	検出成分および検出量 (ピーク面積 $\times 10^6$)			
	バニリン		バニリルアルコール	
	2日目	4日目	2日目	4日目
(合成例3) グルコバニリン (β 体)	0.01	1.75	0	0.2

【0049】表1に示した通り、 β 体からの2-フェニルエチルアルコールの検出量は α 体のそれより多かった。また、表2で判るように、グルコバニリン (β 体)からはバニリンのみならずバニリルアルコールが検出された。

【0050】実施例1～2、比較例1（制汗剤パウダー※

※スプレー）

【0051】実験に用いた組成を、表3に示す。なお、数値は重量%である。

【0052】

【表3】

配 合 成 分	比較例	実施例	
	1	1	2
Rehydrol	10.0	10.0	10.0
イソプロピルメチルフェノール	0.5	0.5	0.5
ミリスチン酸イソプロピル	5.0	5.0	5.0
POEアルキルフェニルエーテルリン酸	3.0	3.0	3.0
香料（シトラスムスク系）	0.3	0.3	0.3
無水エタノール	バランス	バランス	バランス
グルコバニリン（β体）	—	0.1	—
ラズベリーケトングルコシド（β体）	—	—	0.5

【0053】（評価方法1）パネル10人（24から45才の男性）の腋窩にボディシャンプー処理を施し、左右それぞれに実施例と比較例の化粧料を塗布した。官能により処理3時間、8時間後および1日後の塗布部の、残香の強さおよび不快臭（腋臭）の強さを一対比較にし*

*た。結果は、官能的に残香が強いと判断された人数、体臭がマスキングされている、と判断された人数で表した。結果を表4に示す。

【0054】

【表4】

	残香の強さ			マスキングの強さ		
	比較例1	実施例1	実施例2	比較例1	実施例1	実施例2
3時間後	10	10	10	10	10	10
8時間後	1	9	10	10	10	10
1日後	0	10	10	0	10	10

【0055】表4に示した通り、残香の強さは実施例1および2とも1日後まで持続したのに対し、比較例1は8時間後でほとんど感じられなくなった。また、マスキングの強さは実施例1および2とも1日後まで持続したのに対し、比較例1は8時間後まで効果が認められたが、1日後では完全に効果は失われた。

【0056】合成例4 2-フェニルエチルリン酸ナトリウムの合成方法

β-フェニルエチルアルコール36.7g中に室温下にオキシ塩化リン46.0gを滴下した。その後、室温下に5時間反応後、冷水500ml中に反応液を注ぎ、5時間反応した。エーテルを加え抽出し、濃縮後、NaOH

【0057】合成例5 イソプロピルチオガラクトシドの合成方法

イソプロピルチオトリブチリン65g、ペンタアセチルガラクトース50g、ジクロロエタン300mlの溶液中に四塩化スズ43gを氷水冷却下に滴下した。その後室温下に3時間反応し、反応液をKF水溶液中に注ぎ、析

出する結晶を濾別した。濾液を重曹水で洗浄し、脱水後濃縮しテトラアセチル体を得た。このものをメタノール400ml、NaOMeで脱アセチル化し目的物24gを得た。この構造は¹³C-NMRで確認した。

【0058】合成例6 キナ酸9-デセニルエステルの合成

キナ酸カリウム塩23.0gと9-デセニルクロリド13.8gとをN,N-ジメチルホルムアミド200ml中で100℃で4時間反応させる。反応終了後N,N-ジメチルホルムアミドを減圧下に回収した。メタノールを加え、不溶物を濾別により除去する。減圧下にメタノールを回収し、目的物31.3gを得た。この構造は¹³C-NMRで確認した。

【0059】合成例7 ラズベリーケトングルコシドの合成

ラズベリーケトン46g（0.28モル）、ペンタアセチルグルコース109g（0.28モル）、脱水トルエン525mlの混合物中に三フッ化ホウ素酢酸13g

（0.07モル）を加え、室温下に7時間攪拌した。反応液を水中に注ぎ、酢酸エチルを加えて分液した。有機層を5%NaOH水溶液で2回、飽和食塩水で1回洗浄した。減圧下に溶媒を除去した後、エタノールから再結

晶し、ラズベリーケートン-テトラアセチルグルコシド81g (収率59%)を得た。得られたラズベリーケートン-テトラアセチルグルコシドを常法であるナトリウムメトキシドを用いて、脱アセチル化をした後、イオン交換樹脂(アンバーライト)を用いて中和した。イオン交換樹脂をろ別した後、減圧下に溶媒を除去し、ラズベリーケートングルコシド(β 体)48gを得た。この構造は ^{13}C -NMRで確認した。

【0060】合成例8 cis-3-ヘキセニルグルコシド の合成

D-グルコース40g、 cis-3-ヘキセノール 150g、酸性イオン交換樹脂(アンバーリスト15)8gの混合物を80~85℃で8時間反応させた。反応終了*

* 後、反応液を冷却し、セライトろ過した。母液より過剰の cis-3-ヘキセノール を減圧下に除去した。さらに、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム/メタノール=8/1)にて残存する cis-3-ヘキセノールグルコシド を除去した後、 cis-3-ヘキセニルグルコシド 分画部を減圧下に濃縮し、目的とする cis-3-ヘキセニルグルコシド を得た。この組成は ^{13}C -NMR測定により、 α 体: β 体=7:3であることを確認した。

10 【0061】実施例3 (ヘアートニック)

【0062】

【表5】

配 合 成 分	比較例2	実施例3
エタノール	55.0	55.0
ポリオキシエチレン(20)ポリオキシ プロピレン(20)アルキルエヘテル	0.1	0.1
ピリドキシン	0.05	0.05
殺菌剤	0.1	0.1
メチルパラベン	0.1	0.1
1,3-ブチレングリコール	2.0	2.0
精製水	残余	残余
香料(柑橘系)	0.3	0.2
c-3-ヘキセニルグルコサイド (α 体: β 体=7:3)	-	0.1

【0063】実施例4 (ボディーパウダー)

※【表6】

【0064】

※30

配 合 成 分	比較例3	実施例4
重質炭酸マグネシウム	4.0	4.0
カオリン	4.0	4.0
タルク	88.6	88.6
酸化亜鉛	3.0	3.0
防腐剤	0.1	0.1
香料(ローズ・フローラル系)	0.3	0.25
2-フェニルエチルグルコサイド (β 体)	-	0.04
イソプロピルチオガラクトシド	-	0.01

【0065】実施例5 (ウェットティッシュ組成物)

【表7】

【0066】

配 合 成 分	比較例 4	実施例 5
エタノール	54.0	54.0
アルミニウムクロルヒドロキサイド	0.7	0.7
塩化ベンザルコニウム	0.1	0.1
香料 (パウダリィフローラル系)	0.3	0.15
2-フェニルエチルリン酸ナトリウム	—	0.10
キナ酸9-デセニルエステル	—	0.05
精製水	残余	残余

【0067】(評価方法2) パネル10人(24から45才の男性)にシャンプーもしくはボディシャンプー処理を施し、左右それぞれに実施例と比較例の化粧料を塗布した。官能により処理1時間、8時間後および1日後の塗布部の、残香の強さ、頭皮臭および体臭の強さを一*

* 対比較により、残香が強いと判断された人数、また頭皮臭あるいは体臭が不快と判断された人数で表した。

【0068】

【表8】

評価	比較例 2	実施例 3	比較例 3	実施例 4	比較例 4	実施例 5
残香						
1時間後	10	0	10	0	10	0
8時間後	1	9	0	10	0	10
1日後	0	10	0	10	0	10
頭皮臭						
1時間後	0	0	—	—	—	—
8時間後	6	0	—	—	—	—
1日後	10	1	—	—	—	—
体臭						
1時間後	—	—	0	0	0	0
8時間後	—	—	4	0	5	0
1日後	—	—	10	2	10	3

【0069】表8に示した通り、各実施例の評価は全ての項目について比較例をうわまっていた。

【0070】

【発明の効果】本発明によって得られる徐放性芳香組成物は、それ自体極めて弱い芳香を有するのみであり、今日の消費者の微香性または無香料指向に沿った組成物を提供することができる。また、従来長時間にわたる芳香※40

※強度を維持するために香料を必要以上に多量に添加する傾向にあった人体用徐放性芳香組成物の香料の添加量を著しく減少することができ、さらに香料自体も誘導体の形で配合されているので、従来品に比較して経時安定性も顕著に改善される。また、香りの持続性に優れ、芳香増強のほか香りの変調などに用いることもでき、極めてユニークな徐放性芳香組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

A 6 1 K 7/32

C 1 1 B 9/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

X 2115-4H

V 2115-4H

Z 2115-4H

R 2115-4H

50

(72)発明者 岡部 文市
神奈川県小田原市寿町 5 丁目 3 番 28 号 鐘
紡株式会社化粧品研究所内

(72)発明者 荻野 和男
神奈川県小田原市寿町 5 丁目 3 番 28 号 鐘
紡株式会社化粧品研究所内

(72)発明者 乾 全良
神奈川県小田原市寿町 5 丁目 3 番 28 号 鐘
紡株式会社化粧品研究所内

(72)発明者 岩本 実
神奈川県川崎市中原区荻宿 335 番地 長谷
川香料株式会社川崎研究所内

(72)発明者 藤田 明
神奈川県川崎市中原区荻宿 335 番地 長谷
川香料株式会社川崎研究所内